

Rec'd PCT/PTO 24 JUN-2005

PCT/JP03/17011

10/540774

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-378816
[ST. 10/C]: [JP2002-378816]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

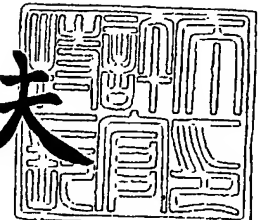
出願人
Applicant(s): TDK株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3006391

【書類名】

特許願

【整理番号】

99P04550

【提出日】

平成14年12月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01G 4/30 311

H01G 4/12 364

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】

唐津 真弘

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】

佐藤 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】

野村 武史

【特許出願人】

【識別番号】

000003067

【氏名又は名称】

ティーディーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】

100097180

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 均

【代理人】

【識別番号】

100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】

西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型電子部品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極層を、グリーンシートの表面に押し付け、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する工程と、

前記電極層が接着されたグリーンシートを積層し、グリーンチップを形成する工程と、

前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する積層型電子部品の製造方法であって、

前記電極層を、前記グリーンシートの表面に押し付ける前に、前記電極層の表面または前記グリーンシートの表面に、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚みの接着層を形成することを特徴とする積層型電子部品の製造方法。

【請求項 2】 電極層を、グリーンシートの表面に押し付け、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する工程と、

前記電極層が接着されたグリーンシートを積層し、グリーンチップを形成する工程と、

前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する積層型電子部品の製造方法であって、

前記電極層を、前記グリーンシートの表面に押し付ける前に、前記電極層の表面または前記グリーンシートの表面に、前記グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄い厚みの接着層を形成することを特徴とする積層型電子部品の製造方法。

【請求項 3】 前記グリーンシートの厚みが $3 \mu\text{m}$ 以下であり、前記接着層の厚みが、前記グリーンシートの厚みの $1/5$ 以下である請求項 1 または 2 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 4】 前記グリーンシートは、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体粒子を含み、前記誘電体粒子の平均粒径が、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 5】 前記グリーンシートは、バインダとして、アクリル系樹脂および／またはブチラール系樹脂を含む請求項 4 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 6】 前記接着層は、前記グリーンシートに含まれるバインダと実質的に同一の有機高分子材料を含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 7】 前記接着層は、可塑剤を含み、その可塑剤は、フタル酸エステル、グリコール、アジピン酸、燐酸エステルの中の少なくとも 1 つであり、前記可塑剤の重量基準添加量は、前記有機高分子材料の重量基準添加量以下である請求項 6 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 8】 前記接着層は、帯電除剤を含み、当該帯電除剤は、イミダズリン系界面活性剤であり、前記帯電除剤の重量基準添加量は、前記有機高分子材料の重量基準添加量以下である請求項 6 または 7 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 9】 前記接着層は、誘電体粒子を含み、その誘電体粒子は、前記グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径と同等または小さい平均粒径を持ち、前記グリーンシートに含まれる誘電体組成と実質的に同一種類の誘電体組成である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 10】 前記接着層に含まれる誘電体粒子の重量基準添加割合は、前記グリーンシートに含まれる誘電体粒子の重量基準添加割合よりも少ないことを特徴とする請求項 9 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 11】 前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着し、前記電極層が形成されたグリーンシートの表面に、他のグリーンシートを接着する工程を繰り返し行い、複数の前記グリーンシートが前記電極層を介して積層された積層ブロックを形成し、

複数の前記積層ブロックを、前記接着層を介して積層し、前記グリーンチップを形成することを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 12】 前記接着層は、転写法により形成される請求項 1 ～ 11 の

いずれかに記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 13】 前記接着層は、最初に支持シートの表面に剥離可能に形成され、前記グリーンシートの表面または前記電極層の表面に押し付けられて転写されることを特徴とする請求項 12 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 14】 前記電極層は、剥離層を介して、支持シートの表面に所定パターンで形成されており、前記電極層が形成されていない剥離層の表面には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層が形成され、前記余白パターン層が、前記グリーンシートと実質的に同じ材質で構成してある請求項 1～13 のいずれかに記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 15】 前記剥離層は、前記グリーンシートを構成する誘電体と実質的に同じ誘電体を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサなどの積層型電子部品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、各種電子機器の小型化により、電子機器の内部に装着される電子部品の小型化および高性能化が進んでいる。電子部品の一つとして、積層セラミックコンデンサがあり、この積層セラミックコンデンサも小型化および高性能化が求められている。

【0003】

この積層セラミックコンデンサの小型化および高容量化を進めるために、誘電体層の薄層化が強く求められている。最近では、誘電体グリーンシートの厚みが数 μm 以下になってきた。

【0004】

セラミックグリーンシートを製造するには、通常、まずセラミック粉末、バイ

ンダ（アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂など）、可塑剤および有機溶剤（トルエン、アルコール、MEKなど）からなるセラミック塗料を準備する。次に、このセラミック塗料を、ドクターブレード法などを用いてPETなどのキャリアシート上に塗布し、加熱乾燥させて製造する。

【0005】

また、近年、セラミック粉末とバインダが溶媒に混合されたセラミック懸濁液を準備し、この懸濁液を押出成形して得られるフィルム状成形体を二軸延伸して製造することも検討されている。

【0006】

前述のセラミックグリーンシートを用いて、積層セラミックコンデンサを製造する方法を具体的に説明すると、セラミックグリーンシート上に、金属粉末とバインダを含む内部電極用導電性ペーストを所定パターンで印刷し、乾燥させて内部電極パターンを形成する。次に、前記セラミックグリーンシートからキャリアシートを剥離し、これらを複数、積層したものをチップ状に切断してグリーンチップとする。次に、このグリーンチップを焼成した後、外部電極を形成して製造する。

【0007】

近年では、積層セラミックコンデンサの使用範囲の増大と共に、小型高容量化が市場の要求となっており、そのためには、内部電極が形成されるシートの層間厚みは年々薄層化の一途を辿っている。

【0008】

ところが、きわめて薄いセラミックグリーンシートに内部電極用ペーストを印刷する場合に、内部電極用ペースト中の溶剤がセラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させるという不具合がある。また、グリーンシート中に内部電極用ペーストが染み込むという不具合もある。これらの不具合は、短絡不良の発生原因となる場合が多い。

【0009】

このような不具合を解消するために、下記の特許文献1～3では、内部電極パターンを支持体シートに形成した後に乾燥させ、乾式タイプの電極パターンを別

に準備している。この乾式タイプの電極パターンを、各セラミックグリーンシートの表面、あるいはセラミックグリーンシートの積層体の表面に転写する内部電極パターン転写法が提案されている。

【0010】

ところが、これらの特許文献1～3に示す技術では、特にグリーンシートの厚みが薄い場合に、電極パターン層をグリーンシートの表面に良好に接着して高精度に転写することはきわめて困難であり、転写工程において、セラミックグリーンシートが部分的に破壊されてしまうこともある。

【0011】

また、これらの従来技術に係る転写法では、電極パターン層をグリーンシートの表面に転写するために、高い圧力と熱を必要とし、このためにグリーンシート、電極層および支持シートの変形が起こりやすく、積層時に実用に供することができないものとなったり、グリーンシートの破壊により、短絡不良を引き起こす可能性がある。

【0012】

なお、電極層の転写を容易にするために、電極層またはグリーンシートの表面に接着層を形成することも考えられる。ところが、電極層またはグリーンシートの表面に接着層をダイレクトに塗布法などで形成すると、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込む。そのため、接着層としての機能を果たすことが困難であると共に、電極層またはグリーンシートの組成に悪影響を与えるおそれがある。

また、下記の特許文献4には、積層ブロック同士を粘着層（接着層）を介して積層する製造方法が開示してある。しかしながら、この文献に記載の方法では、粘着層の厚みが0.5～5 μ m程度に厚く、極めて薄いグリーンシートに電極層を転写するための接着層としては適さない。

【0013】

【特許文献1】 特開昭63-51616号公報

【特許文献2】 特開平3-250612号公報

【特許文献3】 特開平7-312326号公報

【特許文献 4】 特開 2001-23853 号公報

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、極めて薄いグリーンシートであっても、グリーンシートが破壊または変形されることなく、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能であるコストが安価な積層型電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

本発明の他の目的は、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことなく、しかも支持シートの剥離が極めて容易であり、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能である積層型電子部品の製造方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、電極層またはグリーンシートの表面に、所定厚みの接着層を乾式で形成することで、本発明の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0016】

すなわち、本発明の第 1 の観点に係る積層型電子部品の製造方法は、電極層を、グリーンシートの表面に押し付け、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する工程と、

前記電極層が接着されたグリーンシートを積層し、グリーンチップを形成する工程と、

前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する積層型電子部品の製造方法であって、

前記電極層を、前記グリーンシートの表面に押し付ける前に、前記電極層の表面または前記グリーンシートの表面に、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚みの接着層を形成することを特徴とする。

【0017】

本発明の第 2 の観点に係る積層型電子部品の製造方法は、

電極層を、グリーンシートの表面に押し付け、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する工程と、

前記電極層が接着されたグリーンシートを積層し、グリーンチップを形成する工程と、

前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する積層型電子部品の製造方法であって、

前記電極層を、前記グリーンシートの表面に押し付ける前に、前記電極層の表面または前記グリーンシートの表面に、前記グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄い厚みの接着層を形成することを特徴とする。

【0018】

本発明の第1の観点および第2の観点に係る積層型電子部品の製造方法では、電極層またはグリーンシートの表面に、接着層を形成し、その接着層を介して、電極層をグリーンシートの表面に接着する。接着層を形成することで、電極層をグリーンシートの表面に接着させて転写する際に、高い圧力や熱が不要となり、より低圧および低温での接着が可能になる。したがって、グリーンシートが極めて薄い場合でも、グリーンシートが破壊されることはなくなり、内部電極付きのグリーンシートを良好に積層することができ、短絡不良なども発生しない。

【0019】

なお、接着層の厚みが薄すぎると、グリーンシート表面の凹凸よりも接着層の厚みが小さくなり、接着性が著しく低下する傾向にある。また、接着層の厚みが厚すぎると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。また、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも厚い接着層を形成すると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。

【0020】

好ましくは、前記グリーンシートの厚みが $3\mu\text{m}$ 以下であり、前記接着層の厚みが、前記グリーンシートの厚みの $1/5$ 以下である。本発明は、グリーンシートの厚みが $3\mu\text{m}$ 以下の場合に特に効果大きい。

【0021】

好ましくは、前記グリーンシートは、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体粒子を含み、前記誘電体粒子の平均粒径が、 $0.4\mu\text{m}$ 以下である。誘電体粒子の平均粒径が大きすぎると、薄いグリーンシートの形成が困難になる傾向にある。

【0022】

好ましくは、前記グリーンシートは、バインダとして、アクリル系樹脂および／またはブチラール系樹脂を含む。薄いグリーンシートを形成する場合には、このようなバインダを用いることで、薄くても十分な強度を有するグリーンシートを形成することができる。

【0023】

好ましくは、前記接着層は、前記グリーンシートに含まれるバインダと実質的に同一の有機高分子材料を含む。グリーンチップの脱バインダ時に、バインダが同一条件の脱バインダ処理でチップから除去されるようにするためである。

【0024】

好ましくは、前記接着層は、可塑剤を含み、その可塑剤は、フタル酸エステル、グリコール、アジピン酸、燐酸エステルの中の少なくとも1つである。この種の可塑剤を所定量で含ませることで、良好な接着性を発揮させることができる。

【0025】

好ましくは、前記接着層は、帯電除剤を含み、当該帯電除剤は、イミダゾリン系界面活性剤の中の1つを含み、前記帯電除剤の重量基準添加量は、前記有機高分子材料の重量基準添加量以下である。この種の帯電除剤を所定量で含ませることで、静電気防止の効果が得られる。

【0026】

前記接着層は、誘電体粒子を含み、その誘電体粒子は、前記グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径と同等または小さい平均粒径を持ち、前記グリーンシートに含まれる誘電体組成と実質的に同一種類の誘電体組成を含むものでもよい。接着層は、焼成後の素子本体の一部となるので、グリーンシートに含まれる誘電体粒子と実質的に同一種類の誘電体粒子が含まれていることが好ましい。

なお、接着層は、その厚みを制御する必要があることから、その誘電体粒子の平均粒径は、同等または小さいことが好ましい。

【0027】

好ましくは、前記接着層に含まれる誘電体粒子の重量基準添加割合は、前記グリーンシートに含まれる誘電体粒子の重量基準添加割合よりも少ない。接着層の接着性を良好に保つためである。

【0028】

好ましくは、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着し、前記電極層が形成されたグリーンシートの表面に、他のグリーンシートを接着する工程を繰り返し行い、複数の前記グリーンシートが前記電極層を介して積層された積層ブロックを形成し、

複数の前記積層ブロックを、前記接着層を介して積層し、前記グリーンチップを形成する。このような積層を行うことで、たとえば500層以上にグリーンシートが積層されたグリーンチップを容易に製造することができる。

【0029】

本発明では、前記接着層は、通常の塗布法などにより形成しても良いが、転写法により形成されることが好ましい。好ましくは、前記接着層は、最初に支持シートの表面に剥離可能に形成され、前記グリーンシートの表面または前記電極層の表面に押し付けられて転写される。

【0030】

電極層またはグリーンシートの表面に接着層をダイレクトに塗布法などで形成せずに、転写法により形成することで、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことがないと共に、極めて薄い接着層の形成が可能になる。たとえば接着層の厚みは、0.02～0.3 μm 程度に薄くすることができる。接着層の厚みは薄くとも、接着層の成分が電極層またはグリーンシートに染み込むことがないことから、接着力は十分であり、しかも、電極層またはグリーンシートの組成に悪影響を与えるおそれがない。

【0031】

好ましくは、前記電極層は、剥離層を介して、支持シートの表面に所定パター

ンで形成されており、前記電極層が形成されていない剥離層の表面には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層が形成され、前記余白パターン層が、前記グリーンシートと実質的に同じ材質で構成してある。

【0032】

余白パターン層を形成することで、所定パターンの電極層による表面の段差が解消される。そのため、グリーンシートを多数積層した後に焼成前に加圧しても、積層体の外面が平面に保たれると共に、電極層が平面方向に位置ズレすることなく、しかも、グリーンシートを突き破り短絡の原因などになることもない。

【0033】

好ましくは、前記剥離層は、前記グリーンシートを構成する誘電体組成物と実質的に同じ誘電体組成物を含む。その場合には、電極層の表面に剥離層が付着して残っていたとしても、その残存している剥離層が問題になることはない。なぜなら、その残存している剥離層は、グリーンシートに比較して十分薄く、しかも、グリーンシートを構成する誘電体と同じ誘電体を含むので、グリーンシートと積層されて同時に焼成されたとしても、グリーンシートと同じように誘電体層の一部となるからである。

【0034】

また、たとえば接着層の接着力を、剥離層の粘着力よりも強くし、しかも、剥離層の粘着力を、グリーンシートと支持シートとの粘着力よりも強くすることなどにより、グリーンシート側の支持シートを選択的に容易に剥離することができる。

【0035】

また、剥離層、接着層、電極層およびグリーンシートには、バインダ樹脂と共に、可塑剤が含まれても良く、可塑剤は、バインダ樹脂100質量部に対して、好ましくは25～100質量部含まれる。

【0036】

本発明において、好ましくは、前記剥離層に含まれる誘電体に対するバインダの含有割合が、前記グリーンシートに含まれる誘電体に対するバインダの含有割合と同等、またはそれよりも低い。好ましくは、前記剥離層に含まれる誘電体に

対する離型剤の含有割合が、前記グリーンシートに含まれる誘電体に対する離型剤の含有割合よりも高い。

【0037】

このような配合量とすることで、きわめて薄く脆弱なグリーンシートであっても、剥離層の強度は、グリーンシートの破壊強度よりも低くなる。このため、電極層の転写時には、グリーンシートが破壊されることなく、剥離層が一部破壊または電極層から良好に剥がれ、電極層は、グリーンシートに向けて良好に転写される。

【0038】

好ましくは、前記剥離層の厚みが前記電極層の厚み以下である。剥離層の厚みは、電極層の厚みの好ましくは60%以下の厚み、さらに好ましくは30%以下に設定する。剥離層の厚みの下限は、剥離層に使用可能な誘電体原料の粒径などにより決定され、好ましくは、0.05～0.3 μm である。

【0039】

好ましくは、前記電極層を前記グリーンシートの表面に接着する際の圧力が0.2～15 MPaである。また、加圧時の温度は、好ましくは40～100℃程度である。

【0040】

加圧温度が低すぎると、転写が困難になる傾向にあり、高すぎると、支持シートが熱変形するおそれがあり、高精度で所定パターンの電極層をグリーンシートに転写することが困難になる。また、加圧力が小さすぎると、転写が困難になるおそれがあり、加圧力が高すぎると、グリーンシートが破壊させるおそれが高まり好ましくない。特に、グリーンシートの厚みが薄い場合には、低い加圧力で電極層をグリーンシートの表面に接着できることが好ましい。なお、加圧は、一對のロールによる加圧が好ましい。

【0041】

本発明では、好ましくは、前記剥離層の表面に、前記電極層を、電極ペーストを用いる厚膜法により形成する。厚膜法としては、特に限定されないが、スクリーン印刷などが例示される。なお、前記剥離層の表面に、薄膜法により成膜して

も良い。薄膜法としては、特に限定されないが、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法などが例示される。

【0042】

これらの薄膜法で電極層を成膜する場合には、真空下におけるバインダおよび可塑剤成分の蒸発が生じると共に、スパッタ粒子や蒸発粒子のために、第1支持シートの表面の剥離層にダメージを受けることになる。しかしながら、このことは、剥離層の強度を弱める方向に作用するので、電極層をグリーンシートの表面に転写するので都合がよい。

【0043】

なお、本発明において、グリーンシートの材質および製造方法などは、特に限定されず、ドクターブレード法、ダイコート法、ワイヤーバーコート法により成形されるセラミックグリーンシート、押出成形されたフィルムを二軸延伸して得られる多孔質のセラミックグリーンシートなどであっても良い。

【0044】

また、本発明において、電極層とは、焼成後に内部電極層となる電極ペースト膜を含む概念で用いる。

【0045】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、図2(A)～図2(C)および図3(A)～図3(C)は電極層の転写方法を示す要部断面図、図4(A)～図4(C)、図5(A)～図5(C)、図6(A)～図6(C)、図7および図8は電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

【0046】

第1実施形態

まず、本発明に係る方法により製造される電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

図1に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデ

ンサ素体 4 と、第 1 端子電極 6 と第 2 端子電極 8 とを有する。コンデンサ素体 4 は、誘電体層 10 と、内部電極層 12 とを有し、誘電体層 10 の間に、これらの内部電極層 12 が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層 12 は、コンデンサ素体 4 の第 1 端部 4 a の外側に形成してある第 1 端子電極 6 の内側に対して電氣的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層 12 は、コンデンサ素体 4 の第 2 端部 4 b の外側に形成してある第 2 端子電極 8 の内側に対して電氣的に接続してある。

【0047】

本実施形態では、内部電極層 12 は、後で詳細に説明するように、図 2 ～図 6 に示すように、電極層 12 a をセラミックグリーンシート 10 a に転写して形成される。

【0048】

誘電体層 10 の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層 10 の厚みは、特に限定されないが、数 μm ～数百 μm のものが一般的である。特に本実施形態では、好ましくは 5 μm 以下、より好ましくは 3 μm 以下に薄層化されている。

【0049】

端子電極 6 および 8 の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極 6 および 8 の厚みも特に限定されないが、通常 10 ～50 μm 程度である。

【0050】

積層セラミックコンデンサ 2 の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ 2 が直方体形状の場合は、通常、縦 (0.6 ～5.6 mm、好ましくは 0.6 ～3.2 mm) ×横 (0.3 ～5.0 mm、好ましくは 0.3 ～1.6 mm) ×厚み (0.1 ～1.9 mm、好ましくは 0.3 ～1.6 mm) 程度である。

【0051】

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 2 の製造方法の一例を説明する。

【0052】

(1) まず、焼成後に図 1 に示す誘電体層 10 を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体ペーストを準備する。

誘電体ペーストは、通常、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水系ペーストで構成される。

【0053】

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度の粉末として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉末を使用することが望ましい。

【0054】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられるが、好ましくはポリビニルブチラールなどのブチラール系樹脂が用いられる。

【0055】

また、有機ビヒクルに用いられる有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、アルコール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。また、水系ペーストにおけるビヒクルは、水に水溶性バインダを溶解させたものである。水溶性バインダとしては特に限定されず、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョンなどが用いられる。誘電体ペースト中の各成分の含有量は特に限定されず、通常の含有量、たとえばバインダは $1 \sim 5$ 質量%程度、溶剤（または水）は $10 \sim 50$ 質量%程度とすればよい。

【0056】

誘電体ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。ただし、これらの総含有量は、10質量%以下とすることが望ましい。バインダ樹脂として、ブチラール系樹脂を用いる場合には、可塑剤は、バインダ樹脂100質量部に対して、25～100質量部の含有量であることが好ましい。可塑剤が少なすぎると、グリーンシートが脆くなる傾向にあり、多すぎると、可塑剤がしみ出し、取り扱いが困難である。

【0057】

そして、この誘電体ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、図3(A)に示すように、第2支持シートとしてのキャリアシート30上に、好ましくは0.5～30 μ m、より好ましくは0.5～10 μ m程度の厚みで、グリーンシート10aを形成する。グリーンシート10aは、キャリアシート30に形成された後に乾燥される。グリーンシート10aの乾燥温度は、好ましくは50～100 $^{\circ}$ Cであり、乾燥時間は、好ましくは1～20分である。乾燥後のグリーンシート10aの厚みは、乾燥前に比較して、5～25%の厚みに収縮する。乾燥後のグリーンシートの厚みは、3 μ m以下が好ましい。

【0058】

(2) 上記のキャリアシート30とは別に、図2(A)に示すように、第1支持シートとしてのキャリアシート20を準備し、その上に、剥離層22を形成し、その上に、所定パターンの電極層12aを形成し、その前後に、その電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。

【0059】

キャリアシート20および30としては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、シリコンなどがコーティングしてあるものが好ましい。これらのキャリアシート20および30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、5～100 μ mである。これらのキャリアシート20および30の厚みは、同じでも異なっても良い。

【0060】

剥離層 22 は、好ましくは図 3 (A) に示すグリーンシート 10a を構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含む。また、この剥離層 22 は、誘電体粒子以外に、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径と同じでも良いが、より小さいことが好ましい。

【0061】

本実施形態では、剥離層 22 の厚み t_2 は、電極層 12a の厚み以下の厚みであることが好ましく、好ましくは 60% 以下の厚み、さらに好ましくは 30% 以下に設定する。

【0062】

剥離層 22 の塗布方法としては、特に限定されないが、きわめて薄く形成する必要があるために、たとえばワイヤーバーコーターまたはダイコーターを用いる塗布方法が好ましい。なお、剥離層の厚みの調整は、異なるワイヤー径のワイヤーバーコーターを選択することで行うことができる。すなわち、剥離層の塗布厚みを薄くするためには、ワイヤー径の小さいものを選択すれば良く、逆に厚く形成するためには、太いワイヤー径のものを選択すればよい。剥離層 22 は、塗布後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、乾燥時間は、好ましくは 1～10 分である。

【0063】

剥離層 22 のためのバインダとしては、たとえば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体からなる有機質、またはエマルジョンで構成される。剥離層 22 に含まれるバインダは、グリーンシート 10a に含まれるバインダと同じでも異なっても良いが同じであることが好ましい。

【0064】

剥離層 22 のための可塑剤としては、特に限定されないが、たとえばフタル酸エステル、アジピン酸、リン酸エステル、グリコール類などが例示される。剥離層 22 に含まれる可塑剤は、グリーンシート 10a に含まれる可塑剤と同じでも異なっても良い。

【0065】

剥離層 22 のための剥離剤としては、特に限定されないが、たとえばパラフィン、ワックス、シリコン油などが例示される。剥離層 22 に含まれる剥離剤は、グリーンシート 10a に含まれる剥離剤と同じでも異なっても良い。

【0066】

バインダは、剥離層 22 中に、誘電体粒子 100 質量部に対して、好ましくは 2.5～200 質量部、さらに好ましくは 5～30 質量部、特に好ましくは 8～30 質量部程度で含まれる。ただし、剥離層 22 に含まれる誘電体粒子に対するバインダの含有割合は、グリーンシート 10a に含まれる誘電体粒子に対するバインダの含有割合よりも、好ましくは 10～50% 程度に低い。剥離層 22 の剥離強度を弱めるためである。

【0067】

可塑剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～200 質量部、好ましくは 20～200 質量部、さらに好ましくは 50～100 質量部で含まれることが好ましい。ただし、剥離層 22 に含まれるバインダに対する可塑剤の含有割合は、グリーンシート 10a に含まれるバインダに対する可塑剤の含有割合よりも、好ましくは 10～100% 程度に多い。剥離層 22 の強度を弱めるためである。

【0068】

剥離剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～100 質量部、好ましくは 2～50 質量部、さらに好ましくは 5～20 質量部で含まれることが好ましい。ただし、剥離層 22 に含まれるバインダに対する剥離剤の含有割合は、グリーンシート 10a に含まれるバインダに対する剥離剤の含有割合よりも、好ましくは 10～400% 程度に高い。剥離層 22 の強度を弱めるためである。

【0069】

剥離層 22 をキャリアシート 30 の表面に形成した後、図 2 (A) に示すように、剥離層 22 の表面に、焼成後に内部電極層 12 を構成することになる電極層 12a を所定パターンで形成する。電極層 12a の厚さは、好ましくは 0.1～

2 μm 、より好ましくは0.1~1.0 μm 程度である。電極層12aは、単一の層で構成してあってもよく、あるいは2以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。

【0070】

電極層12aは、たとえば電極ペーストを用いる印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法により、剥離層22の表面に形成することができる。厚膜法の1種であるスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により、剥離層22の表面に電極層12aを形成する場合には、以下のようにして行う。

【0071】

まず、電極ペーストを準備する。電極ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、またはレジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0072】

電極ペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1~2 μm 、好ましくは0.2~1 μm 程度のものを用いればよい。

【0073】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

【0074】

バインダは、電極ペースト中に、導体材料（金属粉末）100質量部に対して、好ましくは8~20質量部含まれる。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含

有量は、ペースト全体に対して、好ましくは20～55質量%程度とする。

【0075】

接着性の改善のために、電極ペーストには、可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル (BBP) などのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、電極ペースト中に、バインダ100質量部に対して、好ましくは10～300質量部、さらに好ましくは10～200質量部である。なお、可塑剤または粘着剤の添加量が多すぎると、電極層12aの強度が著しく低下する傾向にある。また、電極層12aの転写性を向上させるために、電極ペースト中に、可塑剤および／または粘着剤を添加して、電極ペーストの接着性および／または粘着性を向上させることが好ましい。

【0076】

剥離層22の表面に、所定パターンの電極ペースト層を印刷法で形成した後、またはその前に、電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。余白パターン層24は、図3(A)に示すグリーンシート10aと同様な材質で構成され、同様な方法により形成される。電極層12aおよび余白パターン層12aは、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは70～120℃であり、乾燥時間は、好ましくは5～15分である。

【0077】

(3) 上記のキャリアシート20および30とは別に、図2(A)に示すように、第3支持シートとしてのキャリアシート26の表面に接着層28が形成してある接着層転写用シートを準備する。キャリアシート26は、キャリアシート20および30と同様なシートで構成される。

【0078】

接着層28の組成は、離型剤を含まない以外は、剥離層22と同様である。すなわち、接着層28は、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。接着層28には、グリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含ませても良いが、誘電体粒子の粒径よりも厚みが薄い接着層を形成する場合には、誘電体粒子

を含ませない方がよい。また、接着層 28 に誘電体粒子を含ませる場合には、その誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0079】

可塑剤は、接着層 28 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～200 質量部、好ましくは 20～200 質量部、さらに好ましくは 50～100 質量部で含まれることが好ましい。

【0080】

接着層 28 は、さらに帯電除剤を含み、当該帯電除剤は、イミダゾリン系界面活性剤の中の 1 つを含み、帯電除剤の重量基準添加量は、バインダ（有機高分子材料）の重量基準添加量以下であることが好ましい。すなわち、帯電除剤は、接着層 28 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～200 質量部、好ましくは 20～200 質量部、さらに好ましくは 50～100 質量部で含まれることが好ましい。

【0081】

接着層 28 の厚みは、0.02～0.3 μm 程度が好ましく、しかもグリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄いことが好ましい。また、接着層 28 の厚みが、グリーンシート 10a の厚みの 1/5 以下であることが好ましい。

【0082】

接着層 28 の厚みが薄すぎると、接着力が低下し、厚すぎると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。

【0083】

接着層 28 は、第 3 支持シートとしてのキャリアシート 26 の表面に、たとえばバーコート法、ダイコート法、リバースコート法、ディップコーター法、キスコーター法などの方法により形成され、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは室温～80℃であり、乾燥時間は、好ましくは 1～5 分である。

【0084】

(4) 図2 (A) に示す電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、接着層を形成するために、本実施形態では、転写法を採用している。すなわち、図2 (B) に示すように、キャリアシート26の接着層28を、図2 (B) に示すように、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に押し付け、加熱加圧して、その後キャリアシート26を剥がすことにより、図2 (C) に示すように、接着層28を、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に転写する。なお、接着層28の転写は、図3 (A) に示すグリーンシート10aの表面に対して行っても良い。

【0085】

転写時の加熱温度は、40～100℃が好ましく、また、加圧力は、0.2～15MPaが好ましい。加圧は、プレスによる加圧でも、カレンダーロールによる加圧でも良いが、一對のロールにより行うことが好ましい。

【0086】

その後に、電極層12aを、図3 (A) に示すキャリアシート30の表面に形成してあるグリーンシート10aの表面に接着する。そのために、図3 (B) に示すように、キャリアシート20の電極層12aおよび余白パターン層24を、接着層28を介して、グリーンシート10aの表面にキャリアシート20と共に押し付け、加熱加圧して、図3 (C) に示すように、電極層12aおよび余白パターン層24を、グリーンシート10aの表面に転写する。ただし、グリーンシート側のキャリアシート30が引き剥がされることから、グリーンシート10a側から見れば、グリーンシート10aが電極層12aおよび余白パターン層24に接着層28を介して転写される。

【0087】

この転写時の加熱および加圧は、プレスによる加圧・加熱でも、カレンダーロールによる加圧・加熱でも良いが、一對のロールにより行うことが好ましい。その加熱温度および加圧力は、接着層28を転写するときと同様である。

【0088】

図2 (A) ～図3 (C) に示す工程により、単一のグリーンシート10a上に

、単一層の所定パターンの電極層 12 a が形成される。電極層 12 a が形成されたグリーンシート 10 a を積層させるには、たとえば図 4 (A) ～図 6 (C) に示す工程を繰り返せばよい。なお、図 4 (A) ～図 6 (C) において、図 3 (A) ～図 4 (C) に示す部材と共通する部材には、同一の符号を付し、その説明を一部省略する。

【0089】

まず、図 4 (A) ～図 4 (C) に示すように、グリーンシート 10 a における反電極層側表面（裏面）に、接着層 28 を転写する。その後、図 5 (A) ～図 5 (C) に示すように、接着層 28 を介して、グリーンシート 10 a の裏面に電極層 12 a および余白パターン層 24 を転写する。

【0090】

次に、図 6 (A) ～図 6 (C) に示すように、接着層 28 を介して、電極層 12 a および余白パターン層 24 の表面に、グリーンシート 10 a を転写する。その後は、これらの転写を繰り返せば、図 7 に示すように、電極層 12 a およびグリーンシート 10 a が交互に多数積層された積層ブロックが得られる。

なお、図 5 (C) ～図 6 (C) に示す工程を採用することなく、図 5 (B) に示す工程から、下側のキャリアシート 20 を剥がすのではなく、上側のキャリアシートを剥がし、その上に、図 4 (C) に示す積層体ユニット U1 を積層しても良い。その後、再度、上側のキャリアシート 20 を剥がし、その上に、図 4 (C) に示す積層体ユニット U1 を積層して、再度、上側のキャリアシート 20 を剥がす動作を繰り返しても、図 7 に示すように、電極層 12 a およびグリーンシート 10 a が交互に多数積層された積層ブロックが得られる。図 4 (C) に示す積層体ユニット U1 を積層する方法の方が、積層作業効率に優れている。

【0091】

グリーンシートの積層数が少ない場合には、この積層ブロック単独で、次工程における焼成工程を行う。また、必要に応じて、このような複数の積層ブロックを、前記と同様にして転写法により形成する接着層 28 を介して、積層して、より多層の積層体としても良い。

【0092】

(5) その後、図8に示すように、この積層体の下面に、外層用のグリーンシート40（電極層が形成されていないグリーンシートを複層積層した厚めの積層体）を積層し、積層体の全体を吸引保持台50で支持する。その後に、上側のキャリアシート20を引き剥がし、同様にして外層用のグリーンシート40を積層体の上部に形成した後、最終加圧を行う。

【0093】

最終加圧時の圧力は、好ましくは10～200MPaである。また、加熱温度は、40～100℃が好ましい。その後に、積層体を所定サイズに切断し、グリーンチップを形成する。このグリーンチップは、脱バインダ処理、焼成処理が行われ、そして、誘電体層を再酸化させるため、熱処理が行われる。

【0094】

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0095】

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間、
保持温度：200～400℃、特に250～350℃、
保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、
雰囲気：加湿したN₂とH₂との混合ガス。

【0096】

焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、
保持温度：1100～1300℃、特に1150～1250℃、
保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、
冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、
雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス等。

【0097】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-2} Pa以下、特に 10^{-2} ～ 10^{-8} Paにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極

材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0098】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは1000～1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは10-3Pa～1Pa、より好ましくは10-2Pa～1Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0099】

保持時間：0～6時間、特に2～5時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に100～300℃/時間、

雰囲気用ガス：加湿したN₂ ガス等。

【0100】

なお、N₂ ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0～75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N₂ ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN₂ ガス雰囲気

としてもよい。

【0101】

このようにして得られた焼結体（素子本体4）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、端子電極用ペーストを焼きつけて端子電極6, 8が形成される。端子電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂とH₂との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、端子電極6, 8上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、端子電極用ペーストは、上記した電極ペーストと同様にして調製すればよい。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0102】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシート10aが破壊または変形されることなく、グリーンシート10aの表面に高精度に乾式タイプの電極層12aを容易且つ高精度に転写することが可能である。

【0103】

特に、本実施形態の製造方法では、電極層またはグリーンシートの表面に、転写法により接着層28を形成し、その接着層28を介して、電極層12aをグリーンシート10aの表面に接着する。接着層28を形成することで、電極層12aをグリーンシート10aの表面に接着させて転写する際に、高い圧力や熱が不要となり、より低圧および低温での接着が可能になる。したがって、グリーンシート10aが極めて薄い場合でも、グリーンシート10aが破壊されることはなくなり、電極層12aおよびグリーンシート10aを良好に積層することができ、短絡不良なども発生しない。

【0104】

また、たとえば接着層28の接着力を、剥離層22の粘着力よりも強くし、しかも、剥離層22の粘着力を、グリーンシート10aとキャリアシート30との粘着力よりも強くすることなどにより、グリーンシート10a側のキャリアシート30を選択的に容易に剥離することができる。

【0105】

さらに、本実施形態では、電極層 12 a またはグリーンシート 10 a の表面に接着層 28 をダイレクトに塗布法などで形成せずに、転写法により形成することから、接着層 28 の成分が電極層 12 a またはグリーンシート 10 a に染み込むことがないと共に、極めて薄い接着層 28 の形成が可能になる。たとえば接着層 28 の厚みは、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度に薄くすることができる。接着層 28 の厚みは薄くとも、接着層 28 の成分が電極層 12 a またはグリーンシート 10 a に染み込むことがないことから、接着力は十分であり、しかも、電極層 12 a またはグリーンシート 10 a の組成に悪影響を与えるおそれがない。

【0106】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば、本発明の方法は、積層セラミックコンデンサの製造方法に限らず、その他の積層型電子部品の製造方法としても適用することが可能である。

【0107】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0108】

実施例 1

まず、下記の各ペーストを準備した。

【0109】

グリーンシート用ペースト（余白パターン用ペーストも同じ）

BaTiO₃ 粉末（BT-02/堺化学工業（株））と、MgCO₃、MnCO₃、(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO₃ および希土類（Gd₂O₃、Tb₄O₇、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、Y₂O₃）から選択された粉末とを、ボールミルにより 16 時間、湿式混合し、乾燥させることにより誘電体材料とした。これら原料粉末の平均粒径は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であった。

【0110】

(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO₃ は、BaCO₃、CaCO₃ および SiO₂ をボールミルにより、16時間、湿式混合し、乾燥後に1150°Cにて空气中で焼成したものをボールミルにより、100時間湿式粉碎して作製した。

【0111】

誘電体材料をペースト化するために、有機ビヒクルを誘電体材料に加え、ボールミルで混合し、誘電体グリーンシート用ペーストを得た。有機ビヒクルは、誘電体材料100質量部に対して、バインダとしてポリビニルブチラール樹脂:6質量部、可塑剤としてフタル酸ビス(2エチルヘキシル)(DOP):3質量部、エタノール:55質量部、トルエン:10質量部、剥離剤としてパラフィン:0.5質量部の配合比である。

【0112】

剥離層用ペースト

前記の誘電体グリーンシート用ペーストをエタノール/トルエン(55/10)によって4倍に希釈したものを剥離層用ペーストとした。

【0113】

接着層用ペースト

接着層用ペーストとして、有機ビヒクルを用いた。有機ビヒクルは、ポリビニルブチラール樹脂を100質量部に対して、可塑剤としてフタル酸ビス(2ヘチルヘキシル)DOP:50質量部、エタノール:1050質量部、トルエン300質量部、剥離剤としてパラフィン:10質量部の配合比のものをエタノール:350質量部、トルエン:100質量部の混合溶媒で5倍に希釈したものである。

【0114】

内部電極用ペースト(転写される電極層用ペースト)

次に、下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。すなわち、すなわち、平均粒径が0.4μmのNi粒子100質量部に対して、有機ビヒクル(バインダとしてのエチルセルロース樹脂8質量部をターピネオール92質量部に溶解したもの)40質量部およびタ

ーピネオール10質量部を加え、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。

【0115】

グリーンシートの形成、接着層および電極層の転写

まず、上記の誘電体グリーンシート用ペーストを用いて、PETフィルム（第2支持シート）上に、ワイヤーバーコーターを用いて、厚み $1.0\mu\text{m}$ のグリーンシートを形成した。次に、それとは別のPETフィルム（第1支持シート）上に、剥離層を形成するために、上記の剥離層用ペーストを、ワイヤーバーコーターにより塗布乾燥させて $0.2\mu\text{m}$ の剥離層を形成した。

【0116】

剥離層の表面に、電極層12aおよび余白パターン層24を形成した。電極層12aは、上記の内部電極用ペーストを用いた印刷法により、 $1.2\mu\text{m}$ の厚みで形成した。余白パターン層24は、上記の誘電体グリーンシート用ペーストを用いた印刷法により、 $1.2\mu\text{m}$ の厚みで形成した。

【0117】

また、別のPETフィルム（第3支持シート）の上に、接着層28を形成した。接着層28は、上記の接着層用ペーストを用いワイヤーバーコーターにより、 $0.1\mu\text{m}$ の厚みで形成した。

【0118】

まず、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、図2に示す方法で接着層28を転写した。転写時には、一対のロールを用い、その加圧力は、 1MPa 、温度は、 80°C であり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0119】

次に、図3に示す方法で、接着層28を介して、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。転写時には、一対のロールを用い、その加圧力は、 1MPa 、温度は、 80°C であり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0120】

次に、図4～図6に示す方法で、次々に、内部電極層12aおよびグリーンシ

ート10aを積層し、最終的に、5層の内部電極層12aの積層が可能であった。

【0121】

同じ20個の試料について、それぞれ転写を行い、転写された電極層の欠けやピンホールが無く、グリーンシートの破壊がなかったものの割合（良品率）を測定し、95%以上を◎と判断し、60～95%を○と判断し、60%以下を×と判断した。結果を表1に示す。

【0122】

【表1】

	接着層厚み (μm)	グリーンシート厚 (μm)	誘電体の 平均粒径 (μm)	転写性
実施例1	0.1	1.0	0.2	○
実施例2	0.01	1.5	0.4	×
実施例2	0.02	1.5	0.4	○
実施例2	0.1	1.5	0.4	◎
実施例2	0.2	1.5	0.4	◎
実施例2	0.3	1.5	0.4	○
実施例2	0.5	1.5	0.4	×
実施例2	1.0	1.5	0.4	×
実施例3	0.1	1.0	0.2	○
実施例3	0.2	1.0	0.2	○
実施例3	0.4	1.0	0.2	×
実施例3	0.3	3.0	0.4	○
実施例3	0.6	3.0	0.4	×
実施例3	1.0	3.0	0.8	×
実施例3	2.0	3.0	0.8	×
比較例1	—	1.0	0.2	×
比較例2	—	1.0	0.2	×

【0123】

実施例2

接着層28の厚みを、表1に示すように、0.01～0.4 μm の範囲内で変化した以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。実施例1と同様にして転写性の試験を行った結果を表1に示す。

表1に示すように、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚みの接着層の場合に、転写性が向上することが確認できた。

【0124】

実施例3

表1に示すように、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径を変化させると共に、接着層の厚みを変化させた以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。実施例1と同様にして転写性の試験を行った結果を表1に示す。

【0125】

表1に示すように、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄い厚みの接着層を形成することで、転写性が向上することが確認できた。

【0126】

比較例1

接着層28を形成しない以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

【0127】

同じ20個の試料について、転写が全く出来ず、剥がれてしまった。

【0128】

比較例2

接着層28を形成せず、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）する時の加圧力を10MPa、その温度を120°Cとした以外は、実施例1と同様にして、グリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。

実施例1と同様にして転写性の評価をした結果を表1に示す。接着層を形成しない場合には、加圧力および加熱温度が高くなり、グリーンシートが破壊されることが確認できた。

【0129】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、極めて薄いグリーンシートであっ

ても、グリーンシートが破壊または変形されることなく、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能であるコストが安価な積層型電子部品の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

【図 2】 図 2 (A) ~ 図 2 (C) は電極層の転写方法を示す要部断面図である。

【図 3】 図 3 (A) ~ 図 3 (C) は図 2 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 4】 図 4 (A) ~ 図 4 (C) は電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

【図 5】 図 5 (A) ~ 図 5 (C) は図 4 の続きの工程を示す電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

【図 6】 図 6 (A) ~ 図 6 (C) は図 5 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 7】 図 7 は図 6 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 8】 図 8 は図 7 の続きの工程を示す要部断面図である。

【符号の説明】

- 2... 積層セラミックコンデンサ
- 4... コンデンサ素体
- 6, 8... 端子電極
- 10... 誘電体層
- 10a... グリーンシート
- 12... 内部電極層
- 12a... 電極層
- 20... キャリアシート (第 1 支持シート)
- 22... 剥離層
- 24... 余白パターン層

2 6 … キャリアシート（第 3 支持シート）

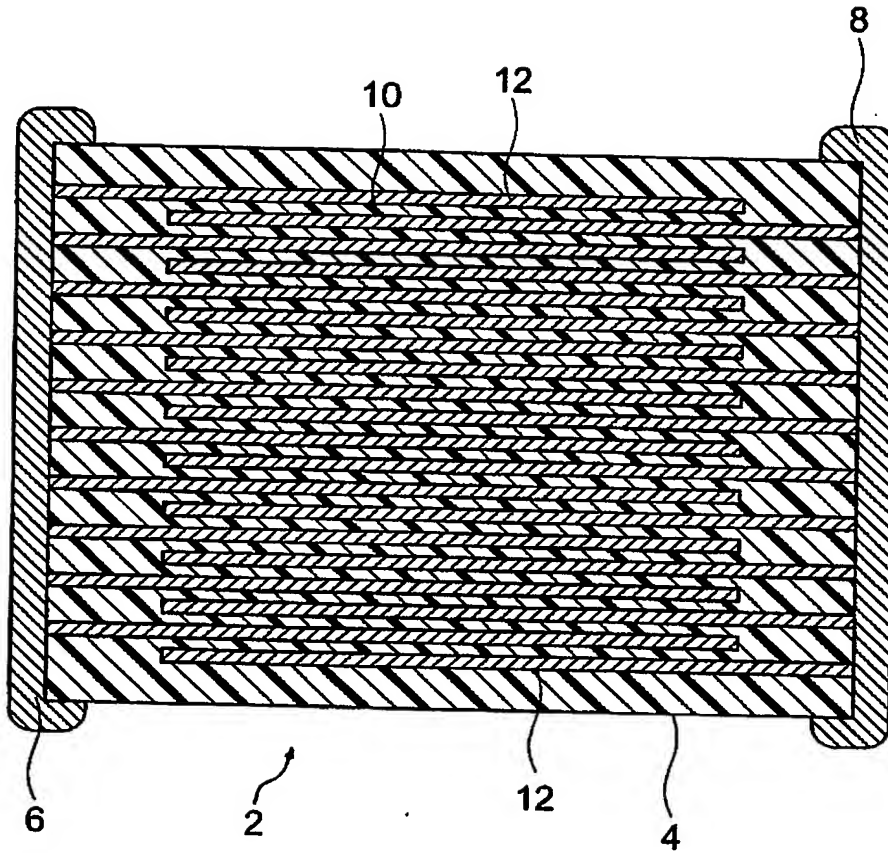
2 8 … 接着層

3 0 … キャリアシート（第 2 支持シート）

【書類名】 図面

【図 1】

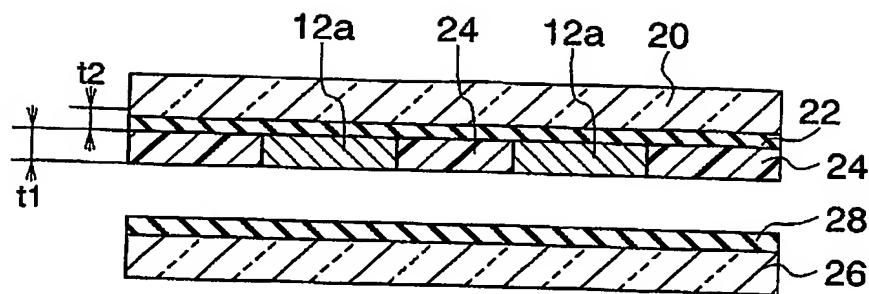
図 1



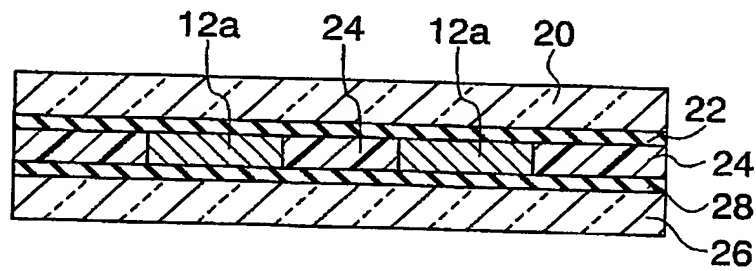
【図 2】

図 2

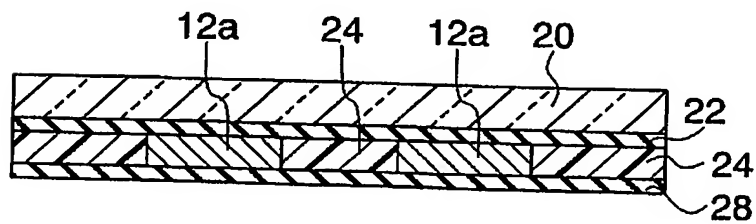
(A)



(B)



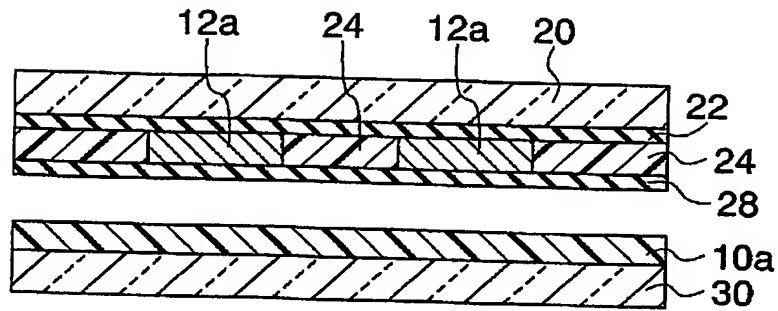
(C)



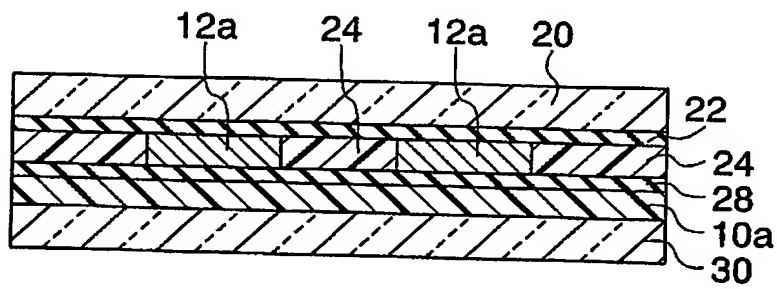
【図 3】

図 3

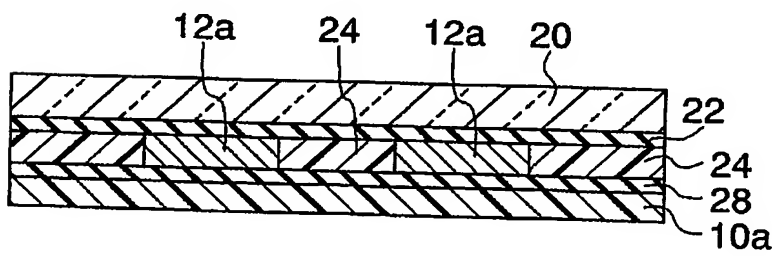
(A)



(B)



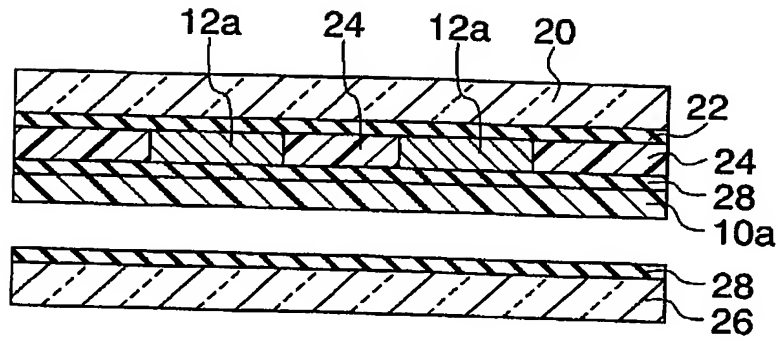
(C)



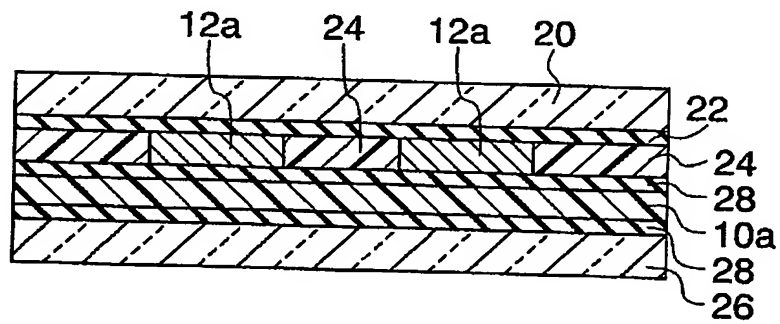
【図 4】

図 4

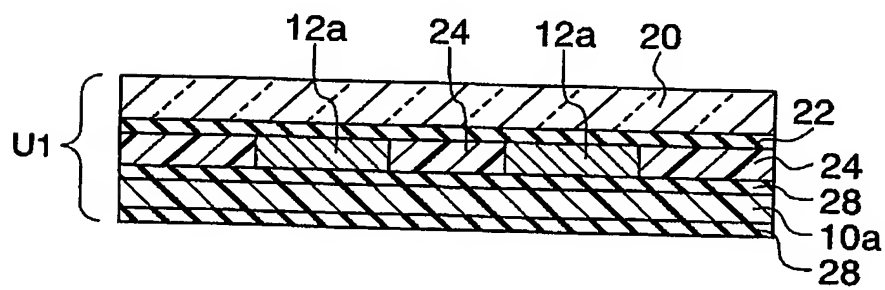
(A)



(B)



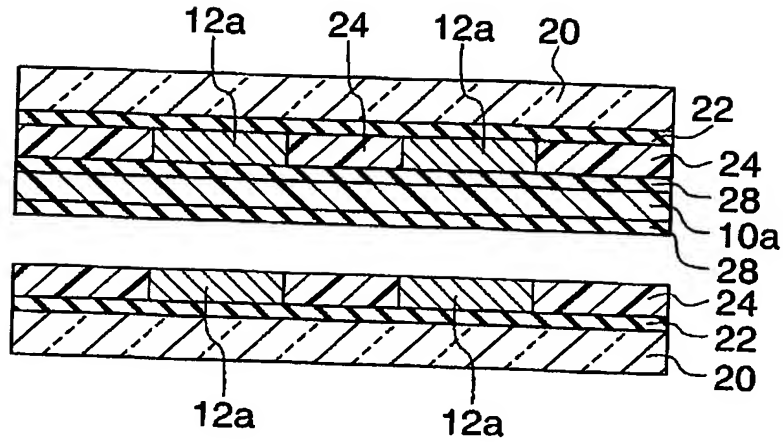
(C)



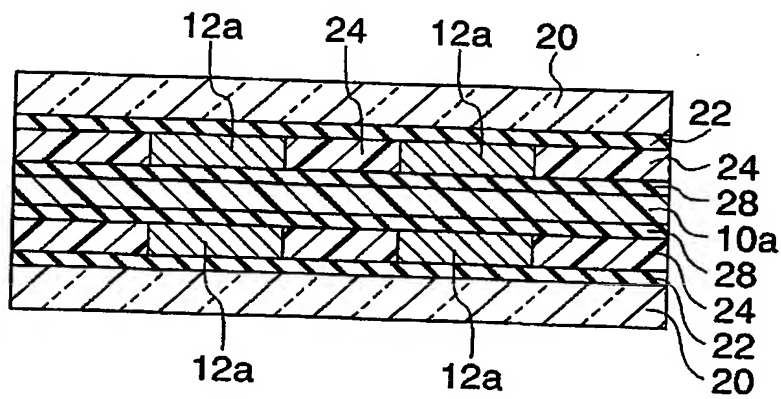
【図 5】

図 5

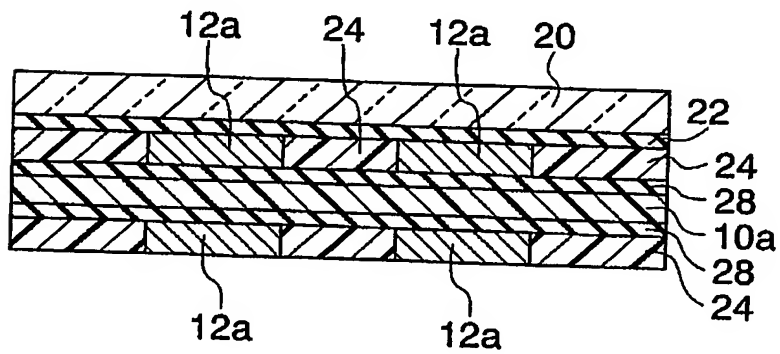
(A)



(B)



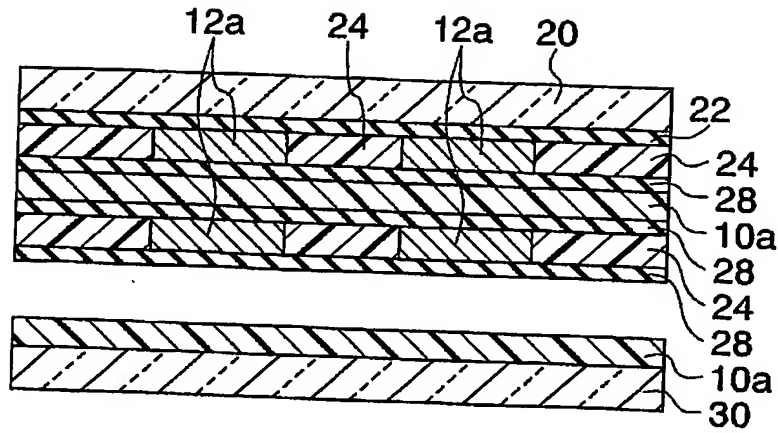
(C)



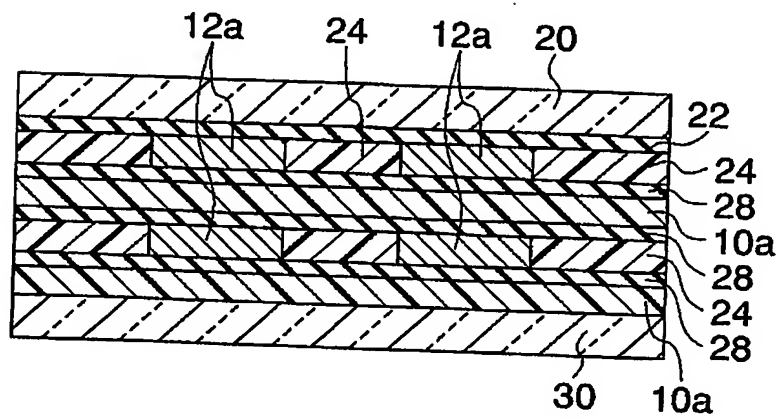
【図 6】

図 6

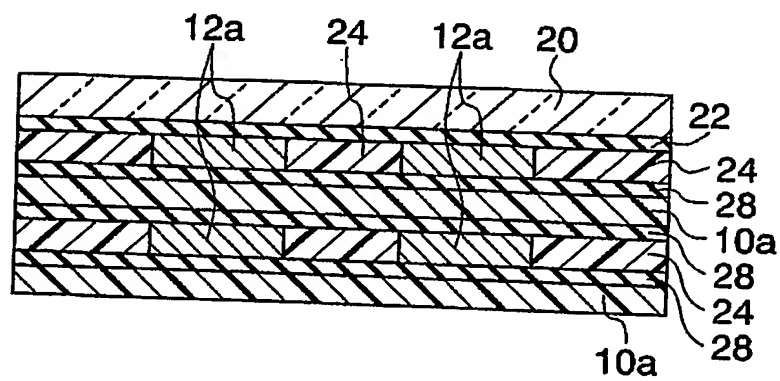
(A)



(B)

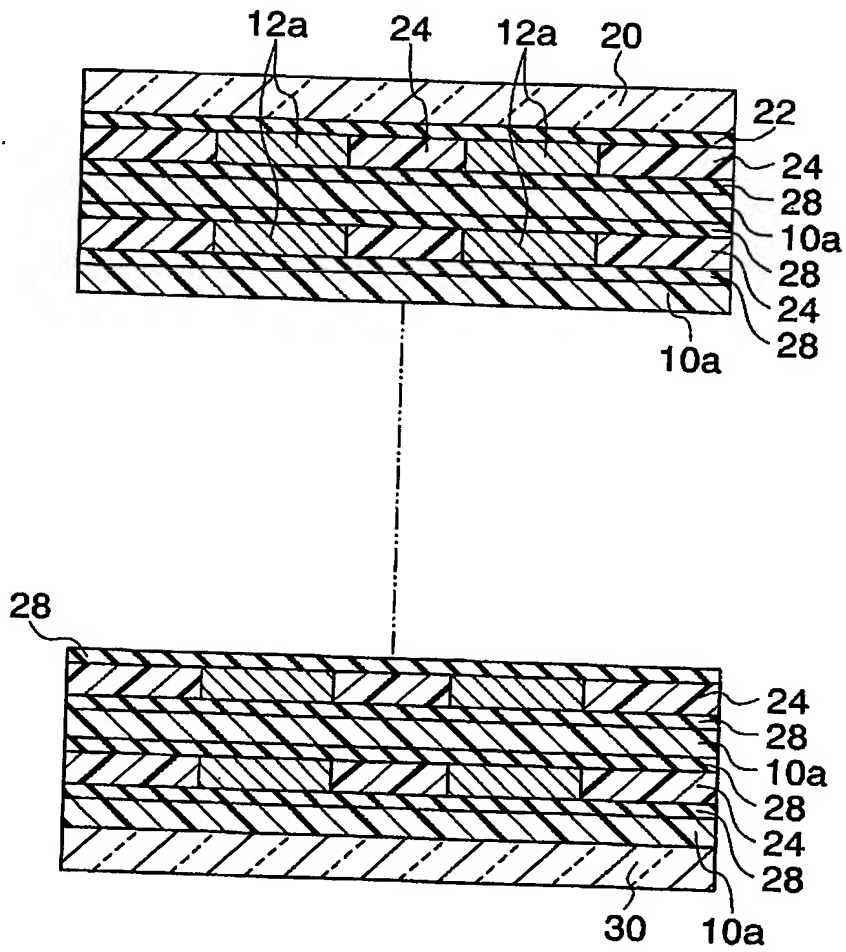


(C)



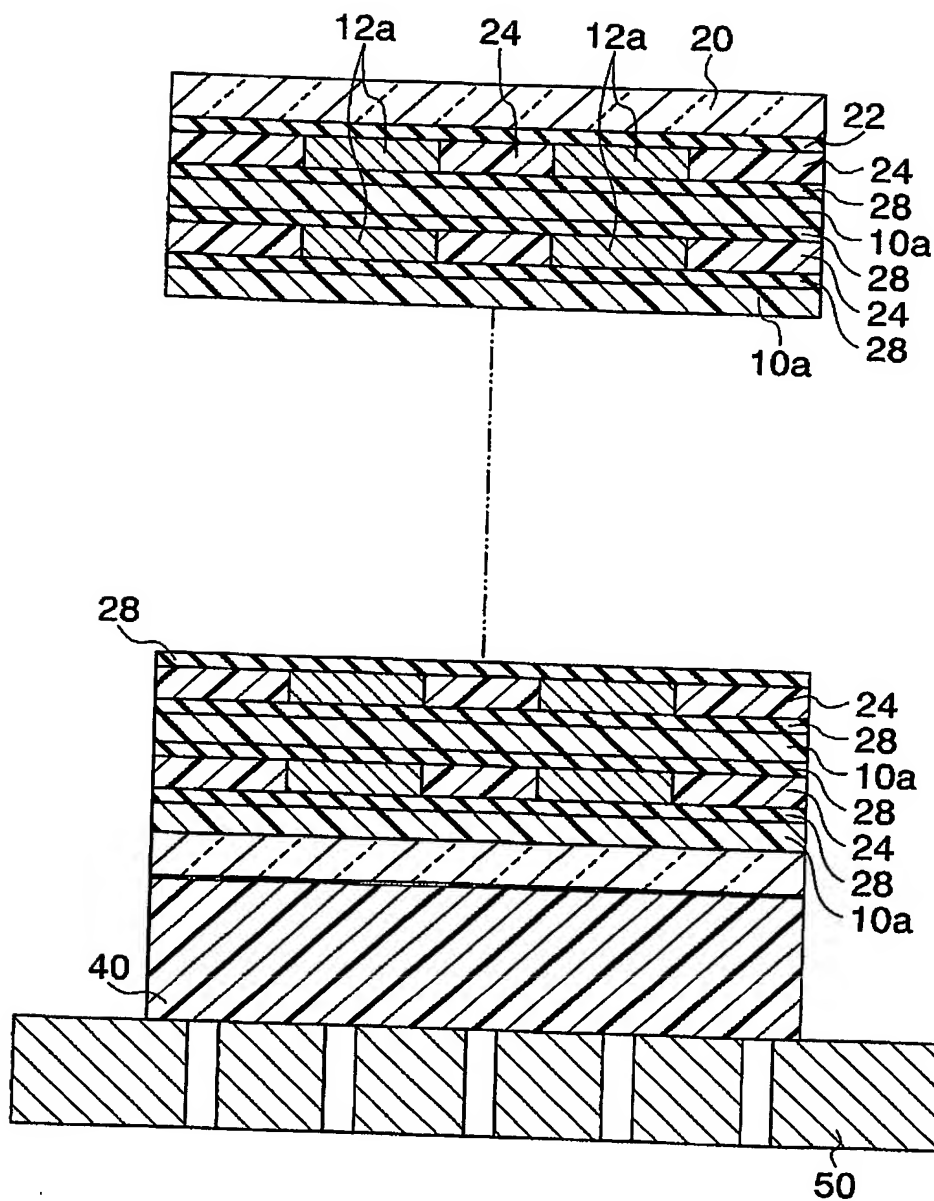
【図 7】

図 7



【図 8】

図 8



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 グリーンシートが破壊または変形されることなく、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能であるコストが安価な積層型電子部品の製造方法を提供すること。

【解決手段】 電極層 1 2 a を、厚さ $3 \mu\text{m}$ 以下のグリーンシート 1 0 a の表面に押し付け、電極層 1 2 a をグリーンシート 1 0 a の表面に接着する際に、電極層 1 2 a の表面またはグリーンシート 1 0 a の表面に、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚みの接着層を形成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-378816
受付番号	50201980978
書類名	特許願
担当官	小野寺 光子 1721
作成日	平成 15 年 1 月 8 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000003067

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋 1 丁目 13 番 1 号

【氏名又は名称】

ティーディーケイ株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100097180

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

【氏名又は名称】

前田・西出国際特許事務所

前田 均

【代理人】

【識別番号】

100099900

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

【氏名又は名称】

前田・西出国際特許事務所

西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】

100111419

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

【氏名又は名称】

前田・西出国際特許事務所

大倉 宏一郎

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月30日
新規登録
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2003年 6月27日
名称変更
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
TDK株式会社